

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-293657

(P2002-293657A)

(43)公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51)Int.Cl.*

C 0 4 B 38/00
B 0 1 D 39/00
39/20

識別記号

3 0 4

F I

チーマート(参考)

C 0 4 B 38/00
B 0 1 D 39/00
39/20

3 0 4 B 4 D 0 1 9
B
Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 4 頁)

(21)出願番号

特願2001-103036(P2001-103036)

(22)出願日

平成13年4月2日 (2001.4.2)

(71)出願人 593028850

曾我 直弘

兵庫県神戸市灘区篠原本町4丁目3-23

(71)出願人 593028861

中西 和樹

京都市左京区下鴨夢倉町64-10

(72)発明者 曾我 直弘

兵庫県神戸市灘区篠原本町4丁目3-23

(72)発明者 中西 和樹

京都市左京区下鴨夢倉町64-10

(74)代理人 100098671

弁理士 喜多 俊文

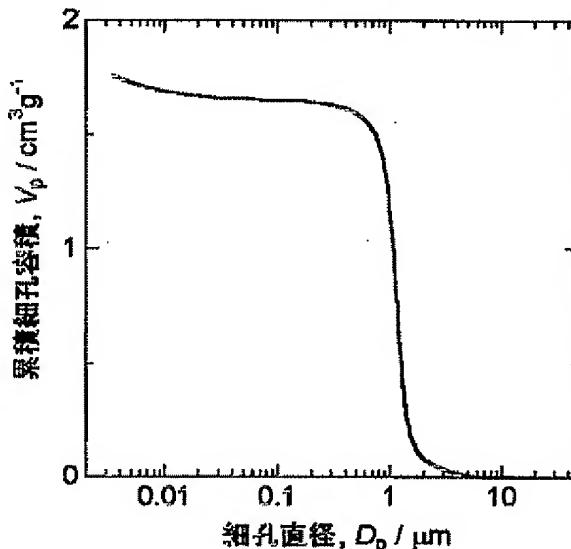
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 分散粒子を含む無機系多孔質複合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】本発明は、バインダーを燃焼させることによるエネルギーコストと二酸化炭素排出による環境負荷を削減でき、しかも細孔形状やサイズ分布の均一な無機系多孔質複合体を製造することを目的とする。

【解決手段】本発明は、あらかじめ微粒子成分を分散させた溶媒中で網目形成成分の前駆体を反応させる、あるいは、あらかじめ網目形成成分を溶解した反応溶液に、微粒子分散液を混合して反応させることによって、相分離とゾル-ゲル転移を同時に引き起こし、直径100nm以上の気孔を有するゲルを形成させ、引き続いて温潤ゲルの洗浄あるいは溶媒置換処理の後に、溶媒を除去し、必要に応じて適切な温度で熱処理することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】ゾルーゲル反応溶液に分散粒子成分を共存させておき、相転移を伴うゾルーゲル転移を起こさせることによって開気孔と分散粒子を含む骨格成分からなる無機系多孔質複合体を製造することを特徴とする無機系多孔質複合体の製造方法。

【請求項2】開気孔が直径100nm以上である請求項1記載の無機系多孔質複合体の製造方法。

【請求項3】分散粒子が、金属酸化物、金属、有機高分子およびそれらの複合体である、請求項1又は2に記載の無機系多孔質複合体の製造方法。

【請求項4】分散粒子の平均直径が5nmから100μmである請求項1乃至3に記載の無機系多孔質複合体の製造法。

【請求項5】骨格相に分散粒子を含み100nm以上の気孔を有する無機系多孔質複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分散粒子を含む無機系多孔質複合体の製造法に関する。本発明により製造された多孔質材料は、フィルターや担体材料として利用される。

【0002】

【従来の技術】一般にセラミックスに代表される無機系多孔質体は、バインダーあるいは造孔剤と呼ばれる樹脂成分によって結着された原料微粒子の圧縮成形体を、バインダーの燃焼を伴って焼結させることにより作製されている。気孔の形成はバインダー焼失により、その占めていた空間が焼結粒子間に残ることによっており、細孔容積にはほぼ等しい体積のバインダーを燃焼させるエネルギーコストと二酸化炭素排出による環境負荷は極めて高い。また、粒子の連結構造は必然的にネック部を有するため、細孔形状が不均一でそのサイズ分布も広いものとなることが多い。他方、相分離を利用してゾルーゲル法によって、シリカを始めとする無機系多孔質体が再現性良く製造されることが知られている。この方法では溶媒に富む相が蒸発することによって多孔構造が形成されるため、従来法よりも環境負荷を劇的に低減することができる。また、細孔形状やそのサイズ分布は極めて均一性が高く、従来よりも高効率な分離、精製プロセスを行うことができる可能性が高い。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで本件発明者が研究したところ、シリカを主成分とするゾルーゲル反応溶液にあらかじめ分散粒子成分を共存させておき、粒子が沈降や凝集を起こさない条件で相分離を伴うゾルーゲル転移を起こさせることにより、ゲル相に分散粒子が取り込まれた多孔質複合体が得られることが明らかになった。

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、ゾ

ルーゲル反応溶液に分散粒子成分を共存させておき、相転移を伴うゾルーゲル転移を起こさせることによって開気孔と分散粒子を含む骨格成分からなる無機系多孔質複合体を製造することを特徴とする無機系多孔質複合体の製造方法である。ここで、開気孔は、直径100nm以上、好ましくは200～1000nmである。直径100nm以上のマクロ孔は、相分離の際に生じる溶媒相の占めていた領域として形成されるので、通常の乾燥操作により燃焼や熱分解を伴うことなく形成し、溶媒相とゲル相が各々絡み合って連続したいわゆる共連続構造を形成する場合には、極めて鋭いサイズ分布を得ることができる。

【0004】その方法は、あらかじめ微粒子成分を分散させた溶媒中で網目形成成分の前駆体を反応させる、あるいは、あらかじめ網目形成成分を溶解した反応溶液に、微粒子分散液を混合して反応させることによって、相分離とゾルーゲル転移を同時に引き起こし、直径100nm以上の気孔を有するゲルを形成させ、引き続いて温潤ゲルの洗浄あるいは溶媒置換処理の後に、溶媒を除去し、必要に応じて適切な温度で熱処理することを特徴とする。

【0005】相分離は、材料の製造プロセスにおいて、沈殿や析出によって出発成分と異なる成分を持つ領域が生成する広汎な現象であり、ゾルーゲル反応系においては、ゲル形成を起こす網目形成成分に富む相（ゲル相）と、ゲル形成を起こさない溶媒成分に富む相（溶媒相）とに、分離が起こる。各相領域の形成にあたっては、化学ポテンシャルの差を駆動力として濃度勾配に逆らった成分の拡散が起こり、各相領域が与えられた温度・圧力下での平衡組成に達するまで、物質移動が継続する。この際に、出発組成に分散粒子成分を共存させ、なおかつ分散粒子成分が相分離やゾルーゲル反応に著しい影響を与えないような条件を選ぶと、分散粒子の性質に従つて、ゲル相あるいは溶媒相に、優先的に分散粒子を分配することが可能となる。すなわち、ゲル相を形成する成分と親和性が高く溶媒相を形成する成分と親和性の低い分散粒子を共存させた場合には、分散粒子はゲル相に優先的に分配される。逆の場合には溶媒相に分散粒子が優先的に分配されることになるが、ゲル形成の後溶媒相を除去して多孔体を作製する場合には、前者の条件を満たす分散粒子を選択することが重要になる。

【0006】ゾルーゲル反応に用いられるゲル形成を起こす網目成分の前駆体としては、金属アルコキシド、錯体、金属塩、有機修飾金属アルコキシド、有機架橋金属アルコキシド、およびこれらの部分加水分解生成物、部分重合生成物である多量体を用いることができる。水ガラスほかケイ酸塩水溶液のpHを変化させることによるゾルーゲル転移も、同様に利用することができる。

【0007】さらに本発明の具体的な製造方法は、水溶性高分子を酸性水溶液に溶かし、それに微粒子成分を分散させた後、加水分解性の官能基を有する金属化合物を

添加して加水分解反応を行い、生成物が固化した後、次いで乾燥し加熱する。ここで、水溶性高分子は、理論的には適当な濃度の水溶液と成し得る水溶性有機高分子であって、加水分解性の官能基を有する金属化合物によって生成するアルコールを含む反応系中に均一に溶解し得るものであれば良いが、具体的には高分子金属塩であるポリスチレンスルホン酸のナトリウム塩またはカリウム塩、高分子酸であって解離してポリアニオンとなるポリアクリル酸、高分子塩基であって水溶液中でポリカチオンを生ずるポリアリルアミンおよびポリエチレンイミン、あるいは中性高分子であって主鎖にエーテル結合を持つポリエチレンオキシド、あるいはポリビニルピロリドン等が好適である。また、有機高分子に代えてホルムアミド、多価アルコール、界面活性剤を用いてもよく、その場合多価アルコールとしてはグリセリンが、界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル類が最適である。

【0008】加水分解性の官能基を有する金属化合物としては、金属アルコキシド又はそのオリゴマーを用いることができ、これらのものは例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素数の少ないものが好ましい。また、その金属としては、最終的に形成される酸化物の金属、例えばSi、Ti、Zr、Alが使用される。この金属としては1種又は2種以上であっても良い。一方オリゴマーとしてはアルコールに均一に溶解分散できるものであればよく、具体的には10量体程度まで使用できる。また、これらのケイ素アルコキシドのアルコキシ基のいくつかがアルキル基に置換された、アルキルアルコキシラン類、およびそれらの10量体程度までのオリゴマーが好適に用いられる。またケイ素に変えて中心金属元素を、チタン、ジルコニウム、アルミニウム等に置換したアルキル置換金属アルコキシドも同様に用いることができる。

【0009】また、酸性水溶液としては、通常塗酸、硝酸等の鉱酸0.001規定以上のもの、あるいはギ酸、酢酸等の有機酸0.1規定以上のものが好ましい。加水分解にあたっては、溶液を室温40～80°Cで0.5～5時間保存することによって達成できる。

【0010】現在工業的に生産・市販されている分散粒子は、有機高分子、金属酸化物あるいは金属を主成分とし、その粒径（平均直径）は5nm程度から100μm程度まで非常に広い範囲にわたっている。これらの微粒子と、ゲル形成を起こす網目成分との化学的な親和性は、多くの場合粒子表面の化学修飾などによって自由に制御できることが知られており、ゾルゲル反応時に凝集や沈降を起こさない条件を満たす粒子であれば、化学組成に関係なく本製造方法に適用することができる。したがって、本発明において分散粒子は、金属酸化物、金属、有機高分子およびそれらの複合体を用いることができ、好ましい平均直径は5nmから100μmである。具体的に

は、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄ほか遷移金属酸化物、酸化イットリウムおよび酸化ランタンほか希土類酸化物などが好適である。さらに反応溶液中で安定な炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、堿酸塩、ハロゲン化物、無機塩類なども同様に用いることができる。有機塩、錯体、保護された金属コロイド、高分子ラテックスほか微粒子状有機高分子も、反応溶液への分散性を制御することによって本発明による無機系多孔質複合体の作製に用いることができる。また、添加する分散粒子の量は、90重量%以下、好ましくは80重量%以下である。分散粒子の添加量の増加とともに細孔径は小さくなる。

【0011】本発明の製造方法によれば、骨格相に分散粒子を含み100nm以上の気孔を有する無機系多孔質複合体が得られる。

【0012】

【実施例】まず水溶性高分子であるポリエチレンオキシド（アルドリッヂ製 商品番号85,645-2）0.90gを0.01規定酢酸水溶液10gに溶解し、この溶液にアルミナ粉末（平均粒径0.5ミクロン、住友化学工業（株）製 易焼結性アルミナ粉末 AES-12 #00601）をかくはん下で加えて分散させた。ついで、テトラメトキシシラン5mlをかくはん下で加えて、加水分解反応を行った。数分かくはんしたのち、得られた透明溶液を密閉容器に移し、40°Cの恒温槽中に保持したところ約40分後に固化した。得られたゲルをそのままの温度で3日間熟成させ、そのち溶媒を蒸発除去することによって塊状の多孔質複合体を得た。アルミナ粉末の量を、0.25、0.50、1.00、2.00g（反応溶液に対して約1.5、3.0、5.9、11.1%）に変化させたところ、いずれの量においても連続貫通孔を持つ多孔質複合体が得られたが、アルミナ粉末の添加量の増加と共に細孔径は小さくなり、細孔の形状はアルミナを入れない場合に見られる滑らかなものから、表面の粗い形状へと変化した。アルミナ添加量0.25gの多孔質複合体の細孔径分布を水銀圧入法で求めた結果を図1に示す。直径1.0ミクロンを中心とした鋭い細孔分布が得られていることが分かる。また、アルミナ添加量0.50gの多孔質複合体の細孔径分布を水銀圧入法で求めた結果を図2に示す。直径0.7ミクロンを中心とした鋭い細孔分布が得られていることが分かる。アルミナ粉末の添加量の増加と共に細孔径は小さくなる。

【0013】

【発明の効果】本発明によれば、従来法のようなバインダーを燃焼させることによるエネルギーコストと二酸化炭素排出による環境負荷を削減でき、しかも細孔形状やサイズ分布の均一な無機系多孔質複合体を製造できる。

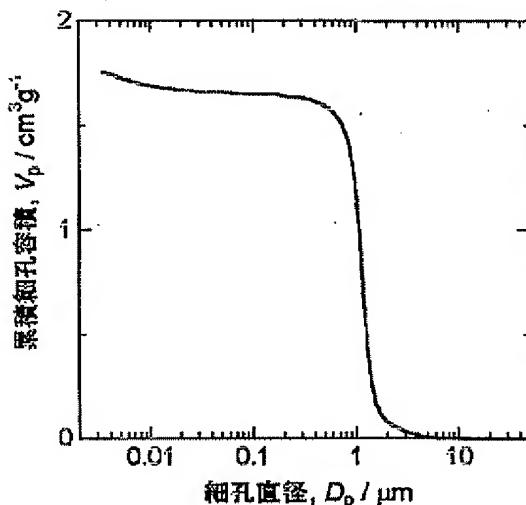
【図面の簡単な説明】

【図1】アルミナ添加量0.25gの多孔質複合体の細孔径分布を水銀圧入法で求めた図

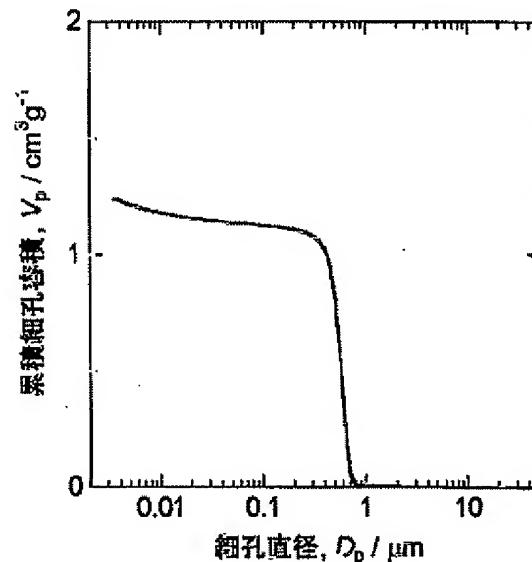
【図2】アルミナ添加量0.50gの多孔質複合体の細孔径

分布を水銀圧入法で求めた図

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成13年5月31日(2001.5.3)
1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】ゾルーゲル反応溶液に分散粒子成分を共存させておき、相分離を伴うゾルーゲル転移を起こさせることによって開気孔と分散粒子を含む骨格成分からなる無機系多孔質複合体を製造することを特徴とする無機系多孔質複合体の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで本件発明者が研

究したところ、シリカを主成分とするゾルーゲル反応溶液にあらかじめ分散粒子成分を共存させておき、粒子が沈降や凝集を起こさない条件で相分離を伴うゾルーゲル転移を起こさせることにより、ゲル相に分散粒子が取り込まれた多孔質複合体が得られることが明らかになった。

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、ゾルーゲル反応溶液に分散粒子成分を共存させておき、相分離を伴うゾルーゲル転移を起こさせることによって開気孔と分散粒子を含む骨格成分からなる無機系多孔質複合体を製造することを特徴とする無機系多孔質複合体の製造方法である。ここで、開気孔は、直径100nm以上、好ましくは200~1000nmである。直径100nm以上のマクロ孔は、相分離の際に生じる溶媒相の占めていた領域として形成されるので、通常の乾燥操作により燃焼や熱分解を伴うことなく形成し、溶媒相とゲル相が各々絡み合って連続したいわゆる共連続構造を形成する場合には、極めて鋭いサイズ分布を得ることができる。

フロントページの続き